PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT.

No. 1. 1. Januar 1916. 17. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 2 am 8. Januar 1916.

INHALT:

An unsere Leser! S. 1.

Originalmitteilungen:

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. II. (Antwort auf die Erwiderung von G. v. Hevesy und F. Paneth.) S. 1.

G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zur Frage der isotopen Elemente. III. (Erwiderung auf den zweiten Artikel von K. Fajans.) S. 4.

St. Loria, Über die Verzweigungsstelle der 7/8-Reihe. S. 6.

K. Uller, Das Reflexionsvermögen eines isotropen Körpers in Abhängigkeit von den Wellenkonstanten. S. 9.

K. Uller, Die Gültigkeitsbedingungen des Brewsterschen Gesetzes. S. 13.

A. Hantzsch, Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der Kraftfelder-Theorie. S. 14.

B. Alexander, Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen. II. S. 15.

Nachtrag zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker. S. 16.

Personalien. S. 16.

Gesuche. S. 16.

An unsere Leser!

Die Schriftleitung der Zeitschrift ist wieder dauernd von Professor H. Th. Simon übernommen worden. Herr Dr. Hans Busch, der sie vom 1. Juli 1913 ab bis zum Kriegsausbruch besorgte, und Herr Prof. Dr. Max Born, der ihm vom 1. Mai 1914 ab zur Seite gestanden, ihn dann vom Kriegsausbruch bis Juni 1915 vertreten hat, stehen im Felde. Sie sehen sich aber auch im kommenden Frieden durch äußere Verhältnisse gezwungen, ihre Tätigkeit in der Leitung der Zeitschrift einzustellen. Es ist uns ein Bedürfnis auch an dieser Stelle den Dank zu herzlichem Ausdruck zu bringen, den die Zeitschrift der aufopfernden und so wirksamen Tätigkeit der beiden ausscheidenden Kollegen und Freunde schuldet. Wir freuen uns, daß wir uns auch nach der äußeren Trennung innerlich immer eng mit ihnen verbunden fühlen dürfen.

Herausgeber und Verlag der Physikalischen Zeitschrift

H. Th. Simon. P. Debye. S. Hirzel.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Frage der isotopen Elemente. II.

(Antwort auf die Erwiderung von G. v. Hevesy und F. Paneth.)

Von K. Fajans.

Der letzte Beitrag[1]) von v. Hevesy und Paneth zur obengenannten Frage veranlaßt mich zu folgenden Bemerkungen.

1. Ich bin mit v. Hevesy und Paneth einverstanden, daß die in meiner vorigen Arbeit[2]) vertretene Auffassung, eine definierte Potentialdifferenz stelle sich beim Eintauchen eines Metalles in die Lösung seines Isotopen erst nach der erfolgten gleichmäßigen Verteilung der beiden Elemente zwischen der äußeren Metallschicht und der Lösung ein — unberechtigt war. Wie die genannten Autoren mit Recht betonen, wird wegen der Gleichheit der Normalpotentiale der Isotopen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes beim konstanten Potentialsprung vor sich gehen.

Dieser in der Betrachtung einer elektrochemischen Spezialfrage mir unterlaufene Irrtum ändert aber nicht das Geringste an der Berechtigung meiner Kritik der von v. Hevesy und Paneth in ihrer ersten Arbeit[1]) vertretenen

1) Diese Zeitschr. **16**, 45—51, 1915. Im folgenden bezeichnet mit Ph. II.

2) Diese Zeitschr. **15**, 935, 1914.

1) Diese Zeitschr. **15**, 797—805, 1914. Im folgenden bezeichnet mit Ph. I. Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 2784 bis 2786, 1914. Im folgenden bezeichnet mit B.

allgemeinen Auffassung der Isotopen. Zur völligen Klarlegung der Frage möchte ich hier auf einige Punkte kurz eingehen.

2. Der Hauptgrund zu meiner Kritik bildete der von v. Hevesy und Paneth erhobene Anspruch, durch ihre Versuche den neuen Beweis erbracht zu haben, daß isotope Elemente chemisch nicht nur außerordentlich ähnlich sind — das konnte man schon auf Grund früherer Beobachtungen schließen —, sondern identisch, oder wie sie es auch nennen chemisch völlig vertretbar[1]). In diesem Anspruch mußte befremden, daß es für möglich gehalten wird, auf experimentellem Wege eine Entscheidung zwischen außerordentlicher Ähnlichkeit und Identität zweier Stoffe in bezug auf irgendeine Eigenschaft zugunsten der letzteren Alternative zu treffen. Denn wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler kann man ja auf experimentellem Wege nicht mehr feststellen, als daß ein zwischen den zwei Stoffen etwa bestehender Unterschied kleiner als der Beobachtungsfehler ist.

Dessen ungeachtet haben v. Hevesy und Paneth geglaubt, eine solche Entscheidung auf Grund folgender Überlegungen und Versuche getroffen zu haben. Sie heben hervor, daß nach der Nernstschen Formel der Potentialsprung an einer Elektrode abhängig ist von der Konzentration der betreffenden Ionen und daß er nur durch Zusatz von diesen Ionen, nicht von anderen geändert werden kann[2]). Sie fanden nun experimentell, daß der Zusatz von Bleiionen auf den Potentialsprung einer $RaDO_2$-Elektrode denselben Einfluß ausübt, als der Zusatz von *RaD*-Ionen hervorrufen würde, und daß die Zersetzungsspannung einer *RaE*-Lösung durch Wismut-Ionen ebenso beeinflußt wird, wie durch eine entsprechende Änderung der Konzentration der *RaE*-Ionen. Daraus folgern sie, daß die isotopen Elemente chemisch als derselbe Stoff angesehen werden müssen[3]), und daß es erforderlich ist, den Begriff der chemischen Individualität anders als bis jetzt zu definieren, um bei der Betrachtung zweier Elemente von verschiedenem Atomgewicht als chemisch völlig vertretbar nicht in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu geraten[4]).

3. In dieser Überlegung war vor allem unrichtig die Voraussetzung, daß nach der Nernstschen Formel allgemein nur durch Zusatz desselben Ions eine Änderung des Potentialsprunges erfolgen kann. Dies gilt nur in den Fällen, wo durch den Zusatz die Zusammensetzung des Metalls der Elektrode nicht geändert wird. Es genügt aber das Ion eines Metalles zuzufügen, das mit dem Metall der ursprünglichen Elektrode feste Lösungen geben kann, um eine völlig andere Zersetzungsspannung zu bekommen. Ich konnte denn auch in der Tat zeigen, daß man einen Teil der Versuche von v. Hevesy und Paneth erklären kann, wenn man analog, wie bei der Deutung der Untrennbarkeit der Isotopen bei Fällungsversuchen, die naheliegenden Annahmen macht, daß die isotopen Metalle (oder ihre Superoxyde) im festen Zustande ineinander löslich sind und daß ihre Normalpotentiale innerhalb der Versuchsfehler gleich sind[1]).

Es erschien mir umso notwendiger auf diese Verhältnisse hinzuweisen, als v. Hevesy und Paneth die Neuheit des von ihnen erstrebten Beweises auf folgende Weise zu begründen suchten. Sie behaupteten, daß die vergeblichen Trennungsversuche durch Fällungen für die „Vertretbarbeit" nicht beweisend wären, weil sie sich durch Gleichheit der Löslichkeit der Verbindungen der Isotopen und Bildung fester Lösungen erklären lassen[2]). Da nun ihre elektrochemischen Versuche für die Vertretbarkeit beweisend sein sollen, so mußte man per Analogie schließen, daß sie nach Meinung von v. Hevesy und Paneth auf die Gleichheit der Normalpotentiale und Bildung fester Lösungen nicht zurückführbar seien. In Anbetracht dieser Äußerungen konnte man auch den von v. Hevesy und Paneth soviel gebrauchten Ausdruck „Vertretbarkeit" nicht anders auffassen, als gleichbedeutend mit völliger chemischer Identität, wenn er nicht ganz unklar sein sollte. Es war deshalb wohl kaum unberechtigt, wenn ich in meiner Arbeit der Befürchtung Ausdruck gab, der Begriff der „Vertretbarkeit" könnte zu irrtümlichen Vorstellungen Veranlassung geben.

Nicht minder irreführend war es, daß v. Hevesy und Paneth, wie oben erwähnt wurde, es u. a. deshalb für notwendig gehalten haben, den Begriff der chemischen Individualität neu zu definieren, um thermodynamischen Widersprüchen zu entgehen. Ich diskutierte aus diesem Grunde die bei ihren Versuchen obwaltenden thermodynamischen Verhältnisse, und es dürfte wohl aus meiner Arbeit klar hervorgehen, daß man bei diesen Versuchen in thermodynamischer Hinsicht zwei Fälle unter-

1) Ph. I 799, 2. Spalte; 804, 1. Spalte.
2) Ph. I 804, 1. Spalte.
3) B. 2786.
4) Ph. I 804, 2. Spalte.

1) Daß auch die Definiertheit des Potentialsprunges einer Elektrode: Metall *A*/Ionen *B* im Falle der isotopen Elemente *A* und *B* auch eine Konsequenz dieser Annahmen ist, haben v. Hevesy und Paneth in ihrer zweiten Arbeit gezeigt.
2) Ph. I 799, 2. Spalte.

scheiden muß: 1. wenn zwischen der äußeren Schicht der Metallelektrode und der Lösung Gleichgewicht besteht, was mit der Bedingung gleichbedeutend ist, daß die Konzentrationen der Isotopen in diesen beiden Phasen im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Dann darf man ein Gemisch der Isotopen ohne Bedenken als ein Element betrachten und die beim Elektrodenvorgang geleistete oder gewonnene Arbeit ist die gleiche, wie wenn reine Isotopen vorliegen; 2. wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. In diesem Falle ist das System thermodynamisch undefiniert, und man wird deshalb bei der thermodynamischen Betrachtung eines Gemisches von Isotopen als ein Element auf Widersprüche mit dem zweiten Hauptsatz stoßen müssen, wie man auch den Begriff der chemischen Individualität definieren mag. Thermodynamische Gründe liegen also, wie ich am Schlusse meiner Arbeit erwähnte, für eine Änderung des Begriffes der chemischen Individualität nicht vor.

4. Ihre Erwiderung fangen v. Hevesy und Paneth mit folgendem Passus an: „Wir haben vor einiger Zeit durch elektrochemische Versuche gezeigt, daß man ebenso wie die Fällungsreaktionen auch das elektrochemische Verhalten der Isotopen am einfachsten so darstellen kann, daß man sie trotz ihrer thermodynamischen Verschiedenheit chemisch als ein und denselben Stoff betrachtet. Die hierdurch vorgeschlagene Erweiterung des Begriffes der chemischen Individualität ist zunächst bloß die einfachste Methode der Darstellung dieser neuen Erscheinungen usw." Es verschwindet hier also vollkommen der früher betonte Gegensatz zwischen Fällungsreaktionen und elektrochemischen Versuchen; die Betrachtung eines Gemisches der Isotopen als ein Element und die Erweiterung des Begriffes der chemischen Individualität werden nicht mehr als durch die elektrochemischen Versuche zum erstenmal bewiesene Notwendigkeiten, sondern als die einfachste Darstellungsmethode erklärt.

Gegen diese neue Auffassung der Versuchsergebnisse von v. Hevesy und Paneth habe ich nichts einzuwenden, doch dürfte es aus dem Obigen klar hervorgehen, daß sie in ihrer ersten Arbeit etwas ganz anderes gezeigt zu haben glaubten. Ich sehe mich aus dem Grunde genötigt, auf diese Änderung der Auffassung von v. Hevesy und Paneth, die sie selbst mit keinem Worte erwähnen, hinzuweisen, weil diese Autoren meine dem früheren Anspruch geltende Kritik, wie es scheint, auf die neue Fassung übertragen und folgenden Gegensatz konstruieren. Auf der einen Seite wird die von mir gegebene Betrachtung eines Gemisches von Isotopen als verschiedener im festen Zustande mischbarer Elemente mit den gleichen Eigenschaften so hingestellt, als ob ich sie für die einzig mögliche erklärt hätte; auf der anderen Seite stellen sie „ihre neue" Betrachtungsweise eines Gemisches der Isotopen als ein Element hin[1]). Sie kommen weiter zu dem Resultat, daß die zwei Betrachtungsweisen sich nur im Ausdruck unterscheiden und geben deshalb der „ihrigen" als der einfacheren den Vorzug. Mit dieser Darstellung kann ich mich weder in historischer noch in sachlicher Hinsicht einverstanden erklären.

Die Betrachtung eines Gemisches der Isotopen als ein Element ist so alt, wie die Feststellung der Existenz chemisch untrennbarer Elemente[2]), aus der sie sich ja von selbst ergab, und sie wurde für die Darstellung der Fällungsversuche wiederholt angewandt[3]). Eine besonders große Rolle spielte diese Betrachtung einer Gruppe von Elementen als ein Element von mittlerem Atomgewicht bei der von Soddy[4]) und mir[5]) durchgeführten Einreihung der Radioelemente in das periodische System. Es ist mir deshalb nicht verständlich, weshalb von v. Hevesy und Paneth diese Betrachtungsweise als die ihrige und als neu bezeichnen und dies um so weniger, als sie doch selbst an anderer Stelle[6]) ihrer letzten Arbeit nur beanspruchen, diese für Fällungsreaktionen schon üblich gewesene Betrachtungsweise auf das elektrochemische Verhalten der Isotopen übertragen zu haben. Ich erkenne aber gern an, daß v. Hevesy und Paneth sich insofern ein Verdienst um diese Betrachtungsweise erworben haben, als sie ihr eine präzisere Fassung gegeben haben durch die Feststellung, in welcher Weise dabei die Nernstsche Formel usw. anzuwenden sind (vgl. auch 5).

Weiterhin darf auch nicht vergessen werden, daß die Feststellung, zwei Elemente seien chemisch untrennbar, oder das Gemisch zweier Elemente verhält sich bei einem Vorgang wie ein Element, unbefriedigend ist, solange man nicht angibt, welche Eigenschaften zwei Elemente besitzen müssen, um ein derartiges Verhalten aufzuweisen. Die Absicht, diese vorher nicht diskutierte Frage zu beantworten und die in 3. genannten Gründe führten naturgemäß zu der von mir gewählten Darstellungsweise. Es dürfte wohl klar sein, daß eine solche Unter-

1) Ph. II 49, Spalte 1 und 50.
2) Die Geschichte der Erforschung dieser Erscheinung ist in einem in dieser Zeitschrift **16**, 461, 1915 erschienenen zusammenfassenden Bericht geschildert.
3) Vgl. z. B. K. Fajans und P. Beer, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 3494, 1913.
4) Chem. News **107**, 97, 1913.
5) Diese Zeitschr. **14**, 136, 1913.
6) Ph. II 45.

suchung, weshalb sich zwei Elemente wie eines verhalten, mit der Feststellung, daß es so ist, sich nicht deckt, wie v. Hevesy und Paneth meinen, sondern sie ergänzt. Es ist also ebenso unangebracht die Frage zu stellen, welche von den zwei Darstellungsweisen einfacher ist, wie unberechtigt, zwischen ihnen eine Wahl zu treffen.

5. In einer Hinsicht gehen v. Hevesy und Paneth in der Betrachtung eines Gemisches von Isotopen als ein Element weiter als es bis jetzt üblich war. Bei den negativen Trennungsversuchen durch Fällungen, Verdampfung, Elektrolyse war das Verhältnis der Konzentration der Isotopen in den sich berührenden Phasen immer gleich, so daß in der Tat in jeder Hinsicht das System wie ein Element sich verhielt. v. Hevesy und Paneth wenden aber diese Betrachtungsweise z. B. auf den Fall an, daß ein Metall in die Lösung seines Isotopen eingetaucht wird, wobei in der ersten Zeit, in der der Austausch der zwei Elemente zwischen den sich berührenden Phasen stattfindet, kein Gleichgewicht herrscht. Wie v. Hevesy und Paneth zeigten, läßt sich zwar der Potentialsprung in einem solchen System aus der Nernstschen Formel ableiten, wenn man als Ionenkonzentration die Summe der Konzentrationen der isotopen Ionen einsetzt. Damit ist aber auch die Leistungsfähigkeit dieser Betrachtungsweise erschöpft, denn thermodynamisch ist ja ein solches System undefiniert, und solange an der Grenzfläche Metall/Lösung der mit Abnahme der freien Energie vor sich gehende Austausch stattfindet, würde man z. B. zu ganz falschen Resultaten gelangen, wenn man für die Berechnung der freien Energie der Überführung des Metalls in den Ionenzustand die im Falle eines einheitlichen Elementes geltende Methode anwenden würde, und den Potentialsprung mit der Coulombzahl multiplizieren würde. Der thermodynamische Sinn der Nernstschen Formel geht also dabei verloren. Es versteht sich auch von selbst, daß man bei dieser Betrachtungsweise auf die Kenntnis der Verteilung der Isotopen zwischen die angrenzenden Phasen verzichtet. Man wird also diese vereinfachte Betrachtungsweise in einem System, wo der Austausch der Isotopen zwischen zwei Phasen noch zu keinem Gleichgewichtszustand geführt hat, nur mit Vorsicht anwenden dürfen.

6. Was schließlich die Frage anbelangt, ob die chemischen Eigenschaften der Isotopen vollkommen identisch oder nur außerordentlich ähnlich sind, so sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit[1]) hingewiesen, in der ich diese Frage einer theoretischen Diskussion unterzogen habe, und zwar auf Grund des Rutherford-Bohrschen Atommodells und der modernen Theorie fester Körper. Als Hauptresultat ergab sich dabei, daß im allgemeinen zwischen den Isotopen auch in den chemischen Eigenschaften gewisse, wenn auch sehr kleine Unterschiede anzunehmen sind.

Trotz diesem Resultat bin ich aber mit v. Hevesy und Paneth völlig einverstanden, daß, solange diese Unterschiede außerhalb der Nachweisbarkeit liegen, es am einfachsten ist, für alle praktischen Zwecke, wie es ja bis jetzt immer üblich war, die chemischen Eigenschaften der Isotopen als gleich zu betrachten und ein Gemisch der Isotopen als ein Element. Es dürfte aber, um Mißverständnissen vorzubeugen, angebracht sein, die Eigenschaften der Isotopen nicht als identisch, sondern als gleich zu bezeichnen. Der experimentellen Forschung erwächst die wichtige Aufgabe, die Grenzen, innerhalb welcher diese Gleichheit besteht, festzulegen.

(Eingegangen 6. Oktober 1915.)

1) K. Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, S. 622, 1915.

Zur Frage der isotopen Elemente. III.

(Erwiderung auf den vorstehenden Artikel von K. Fajans.)

Von G. v. Hevesy und F. Paneth.

Mit Freude entnehmen wir der vorstehenden Mitteilung von K. Fajans, daß er seine Ansicht über die Definiertheit des von uns gemessenen Elektrodenpotentials geändert hat; damit verschwindet, wie wir in unserer ersten Entgegnung ausführlich gezeigt haben, der einzige sachliche Gegensatz zwischen unseren Anschauungen.

Mit geringerer Freude sehen wir, daß Dr. Fajans dieses Problem jetzt nur mehr für eine „elektrochemische Spezialfrage" hält. Wir meinen, daß jeder Leser seiner ersten Kritik den Eindruck gewonnen hat, daß auch Fajans damals, als er uns im Unrecht glaubte, dieser Frage — der Natur der Sache entsprechend — entscheidende Bedeutung beimaß; hat er doch fast den ganzen Inhalt seiner Beweisführung, vom Diffusionsversuch angefangen, ihr gewidmet und war es doch der einzige Punkt, wo er uns eine tatsächliche Unrichtigkeit nachweisen zu können glaubte. Wir haben keinen Anlaß, unsere Ansicht über die Bedeutung dieses Problems zu ändern, halten also seine erste Kritik damit im wesentlichen für erledigt und sind, was die zweite Kritik betrifft, vor allem nicht mit der Teilung des Stoffes einverstanden; daß Fajans

die „eine Hinsicht, in der wir weiter gehen, als es bis jetzt üblich war" nur knapp vor Schluß seines obigen Artikels erwähnt, um vorher erklären zu können, daß wir gar nichts Neues gebracht haben. Erst wenn bewiesen ist, daß man bei der Benützung der Nernstschen Formel auch dann zu richtigen Resultaten kommt, wenn die beiden Isotope nicht gleichmäßig gemischt sind, darf man behaupten, daß sie einander bei allen chemischen und elektrochemischen Reaktionen vertreten können; erst dann darf man den Vorschlag machen, sie chemisch als dasselbe Element anzusehen. Der Punkt ist also nicht so unwichtig, daß sich diese Anordnung des Stoffes durch Fajans rechtfertigen ließe.

Soddy hat sich die Frage nicht gestellt, wie sich ein System verhält, in dem die Isotope nicht gemischt, sondern nach Phasen getrennt vorliegen, und erst nachdem es uns gelungen war Radium *D* in sichtbaren Mengen zu gewinnen, konnte der erste Fall dieser Art experimentell studiert werden. Wir hielten diese Ergänzung für ebenso notwendig, wie die Präzisierung, in welcher Weise die Formeln der Chemie und Elektrochemie auf Isotope anzuwenden sind, hoffen aber, daß außer Fajans niemand den Eindruck gewonnen hat, daß wir den Grundgedanken der Isotopie uns zuschreiben. Hier ist selbstverständlich einzig und allein Frederick Soddy zu nennen und es ist wohl kaum möglich das noch deutlicher hervorzuheben, als wir es in sämtlichen Arbeiten über dieses Gebiet getan haben. Wenn wir an einzelnen Stellen von „unserer Darstellung" im Gegensatz zu der von Fajans sprechen, so ist das darauf zurückzuführen, daß Fajans nicht Soddy, sondern uns angegriffen hat, und schließlich geht sie auch in der oben erwähnten Beziehung über das hinaus, was Soddy ausgesprochen hat. Daß sie auch die Bezeichnung „neu" darum in einem gewissen Sinne verdient, ergibt sich wohl am deutlichsten aus dem Angriff, den Dr. Fajans ihr gewidmet hat; wäre es so selbstverständlich gewesen, daß das Potential von Isotopen definiert ist, so hätte er es wohl kaum bestritten.

Wir haben nicht die Absicht auf alle neuen Erörterungen von Dr. Fajans einzugehen, da sich die Antwort oft von selbst versteht; nur einige Mißverständnisse möchten wir noch aufklären.

Die Entscheidung, ob zwei Stoffe identisch sind, ist natürlich auch nach unserer Ansicht nur außerhalb der Fehlergrenzen möglich; trotzdem nennt jeder Chemiker unbedenklich zwei Stoffe identisch, die bei seinen Reaktionen keinen Unterschied erkennen lassen. Wir haben nun eine Versuchsanordnung — Messung des Elektrodenpotentials zwischen reinen Isotopen — angewendet, die die Betätigung der chemischen Individualität viel übersichtlicher erkennen läßt, als die dem Verdacht von Adsorptionsvorgängen ausgesetzten Fällungen von Isotopengemengen, und nach ihrem Ausfall erschlossen, daß Radium *D* und Blei tatsächlich — nach Soddys, nicht unserm — Ausdruck „chemisch praktisch identisch" sind. Als Beweis dafür haben wir angesehen, daß bei Zusatz von *Pb*-Ionen das Potential sich in der durch die Nernstsche Formel bestimmten Weise ändert, nicht, wie Dr. Fajans meint, daß überhaupt eine Änderung des Potentials eintrat.

Wenn Dr. Fajans statt des Soddyschen Ausdrucks „chemisch identisch" lieber „chemisch gleich" sagen will, ist gewiß nicht viel dagegen einzuwenden, nur scheint uns der Vorteil gering, da man bei Isotopen kaum besser von Grenzen der Gleichheit, als von Grenzen der Identität sprechen kann. Wenn zwei Dinge verschieden sind, so sind sie auch nicht innerhalb noch so enger Grenzen gleich, man kann sie nur wie gleich betrachten; man tut der deutschen Sprache Gewalt an, wenn man von Grenzen spricht, „innerhalb welcher eine Gleichheit besteht". Wenn zwei Dinge aber als „vertretbar" bezeichnet werden, so geht aus dem deutschen Sprachgebrauch klar hervor, daß sie dann niemals gleich sind, sondern einander nur in bestimmten Wirkungen, in einem bestimmten Geltungsbereich ersetzen können[1]). „Isotope Atome sind chemisch und elektrochemisch vertretbar" heißt also: Innerhalb der verlangten Versuchsgenauigkeit bringen *n* Atome der einen Art dieselbe Wirkung auf Potentialsprung, Löslichkeit usw. hervor, wie *n* Atome der andern Art. Die Grenzen ihrer Vertretbarkeit sind so eng, daß bisher — auch bei unsern letzten Versuchen mit Radium *G* und Blei[2]) — keine Unterschiede zu beobachten waren, aber auch wenn einmal bei sehr verfeinerten Versuchsanordnungen solche erkennbar sein werden, wird man innerhalb der Genauigkeit, die bei der überwiegenden Mehrzahl der chemischen Versuche erreicht werden kann, Isotope als chemisch und elektrochemisch völlig vertretbar bezeichnen können. Daß Dr. Fajans diesen Ausdruck immer noch für irreführend hält, bedauern wir um so mehr, als die einzige „irrtümliche Vorstellung", die unseres Wissens bisher bei der Diskussion dieser Verhältnisse

1) Man denke z. B., um sich den Gebrauch des Wortes in Erinnerung zu rufen, an die „Vertretung" des Professors durch seinen Assistenten.

2) „Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen", Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **124**, 381, 1915.

vorgekommen ist, gerade aus seiner Ablehnung des Begriffs der Vertretbarkeit im Fall unvollständiger Mischungen entstanden zu sein scheint.

Wir sind vollkommen zufrieden, wenn Dr. Fajans uns jetzt zugibt, daß man zu richtigen Resultaten kommt, indem man das Massenwirkungsgesetz und die Nernstsche Formel bei vollständiger und unvollständiger Mischung der Isotopen in der von uns vorgeschlagenen einfachen Weise schreibt. Einen Zwang, sie so zu schreiben, wollten wir natürlich auch in unserer ersten Arbeit nicht auf ihn ausüben, ebensowenig wie einen Zwang, den Begriff der chemischen Individualität auf Isotope auszudehnen. Beweisen läßt sich natürlich nur, daß eine solche Vorstellungsweise richtig und zweckmäßig ist, ihre Annahme oder Ablehnung steht jedem frei. In diesen Blättern haben wir uns im wesentlichen darauf beschränkt, experimentell und theoretisch die Zulässigkeit dieser Schreibweise zu zeigen; die Frage nach der zweckmäßigsten Definition des Elementbegriffs, die damit zusammenhängt, haben wir nur kurz berührt. Die zahlreichen Gründe, die für den Chemiker dafür sprechen, das „chemische Element" so zu definieren, daß Isotope als Arten desselben Elementes, nicht als verschiedene Elemente erscheinen, werden von dem einen von uns demnächst in einer chemischen Zeitschrift näher ausgeführt werden; für den Physiker, speziell den Radiologen, hat diese Frage nicht viel Bedeutung, da ihn die Unterschiede der Isotopen meist mehr interessieren, als die große Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften, und auch der Theoretiker wird es gewiß in der Regel vorziehen, Isotope als verschiedene Stoffe in seine Rechnungen einzusetzen, da für ihn auch Unterschiede, die gegenwärtig unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegen, von Wichtigkeit sind[1]). Die Elementdefinition des Chemikers aber war stets eine empirische, auf Unzerlegbarkeit durch die jeweiligen experimentellen Mittel gegründete; es empfiehlt sich durchaus, dieselbe Definition beizubehalten, den Elementbegriff also auf Isotope auszudehnen; für den Physiker und Theoretiker erwächst dadurch keine weitere Unbequemlichkeit, als daß er sie nicht mehr als verschiedene „chemische Elemente" bezeichnen darf. Von Widersprüchen gegen den zweiten Hauptsatz kann natürlich nicht die Rede sein, sowie der Begriff des chemischen Elements auf seine analytisch-chemische Bedeutung beschränkt und ausdrücklich von der Thermodynamik losgelöst wird, wie wir dies vorgeschlagen haben.

Wir wollen es vermeiden, uns weiter auf das Gebiet dieser Definitionsfrage zu begeben, da die Gefahr naheliegt, daß trotz der Wichtigkeit, die die Auswahl zweckmäßiger Definitionen für die Wissenschaft hat, diese Polemik dadurch das Aussehen eines bloßen Wortstreites bekommt. Wir wollen uns völlig damit zufrieden geben, daß in der mit ja oder nein zu entscheidenden „elektrochemischen Spezialfrage", die den Inhalt von Fajans' erster Kritik bildete, unser Standpunkt sich als der richtige herausgestellt hat.

(Eingegangen 9. November 1915.)

1) Wenn man aber der Einfachheit wegen, wie dies ja auch Dr. Fajans tut, Isotopen gleiche Normalpotentiale usw. zuschreibt, ist auch vom Standpunkt des Theoretikers nichts mehr dagegen einzuwenden, die Nernstsche Formel auch bei unvollständiger Mischung in der von uns vorgeschlagenen einfachen Form zu schreiben. Es ist unberechtigt, dann zu klagen, daß „ihr thermodynamischer Sinn dabei verloren geht", es ist vielmehr als Erweiterung zu betrachten, daß sie auch in einem der thermodynamischen Behandlung schwerer zugänglichen Fall ihre Gültigkeit behält. Bei kinetischer Ableitung und Interpretation bleibt ihr Sinn vollkommen unverändert erhalten, sie ist nur von universellerer Gültigkeit, als man nach der üblichen thermodynamischen Ableitung erwarten konnte.

Über die Verzweigungsstelle der *Th*-Reihe.

Von Stanislaw Loria.

Das interessante Problem der Verzweigung radioaktiver Umwandlungsreihen bildet seit längerer Zeit ein Thema lebhafter Diskussion und kann noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden.

Auf Grund der Versuche über die Reichweite der vom *ThC* ausgesandten α-Teilchen haben Marsden und Barratt[1]) erkannt, daß im Zerfallsschema der *Th*-Reihe hinter der *Th*-Emanation eine Verzweigung eintritt und schlugen zuerst das Schema:

$$ThEm \xrightarrow{\alpha} ThA \xrightarrow{\alpha} ThB \begin{cases} \xrightarrow{\beta} ThC_1 \xrightarrow{\alpha\,(4{,}8\text{ cm})} ThD \xrightarrow{\beta} \\ \xrightarrow{\beta} ThC' \xrightarrow{\beta} ThC_2 \xrightarrow{\alpha\,(8{,}6\text{ cm})} ThD \xrightarrow{\beta} \end{cases} \quad (1)$$

vor.

Spätere Versuche von Marsden und Darwin[2]) führten jedoch zum Schluß, daß die Verzweigungsstelle erst beim *ThC* anzunehmen ist.

Der kleinere Teil der *ThC*-Atome (35 Proz.) soll nämlich unter Aussendung der α-Strahlen von der Reichweite 4,8 cm in *ThD*, der größere

1) E. Marsden und T. Barratt, Proc. Phys. Soc. London, 24. Nov. 1911; diese Zeitschr. 13, 193, 1912.
2) E. Marsden u. C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A 87, 17, 1912.

Teil (65 Proz.) unter Aussendung der β-Strahlen in ThC_2 umgewandelt werden. Das den Tatsachen am besten entsprechende Schema wäre demnach folgendermaßen zu konstruieren:

$$ThEm \xrightarrow{\alpha} ThA \xrightarrow{\alpha} ThB \xrightarrow{\beta} ThC \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} ThD \xrightarrow{\beta\gamma} ? & 35\ \text{Proz.} \\ \xrightarrow{\beta} ThC_2 \rightarrow ? & 65\ \text{Proz.} \end{cases} \quad (2)$$

Fajans[1]) zeigte, daß dieses Zerfallsschema auch auf die *Ra*-Reihe angewendet werden kann, wenn man nur annimmt, daß anstatt des Verhältnisses 35 : 65 das Verhältnis 3 : 10000 für die auf doppeltem Wege zerfallenden C-Atome maßgebend ist. Der entsprechende Teil der *Ra*-Reihe soll nämlich nach Fajans von der Form:

$$RaEm \xrightarrow{\alpha} RaA \xrightarrow{\alpha} RaB \xrightarrow{\beta} RaC \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} RaC_2 \xrightarrow{\beta} & \text{sehr wenig} \\ \xrightarrow{\beta} RaC' \xrightarrow{\alpha} RaD \rightarrow & \text{sehr viel} \end{cases} \quad (2')$$

sein.

Ungefähr zu derselben Zeit teilte Frl. L. Meitner[2]) die Resultate einiger Versuche mit, aus denen hervorzugehen schien, daß die Produkte ThC_1 und ThC' auf chemischem Wege getrennt werden können. Sie schlug also eine Modifikation der Reihe (1) in der Gestalt

$$ThB \begin{cases} \xrightarrow{\beta} ThC_1 \xrightarrow{\alpha} ThD \xrightarrow{\beta\gamma} \\ \xrightarrow{\beta} ThC' \xrightarrow{\beta} ThC_2 \xrightarrow{\alpha} \end{cases} \quad (3)$$

vor.

Später, nachdem durch die Fortschritte der Isotopentheorie der Überblick über den Zusammenhang der Radioelemente wesentlich erleichtert worden war, konnten Marsden und Wilson[3]) und unabhängig von ihnen auch Beer und Fajans[4]) nachweisen, daß der Versuch von Frl. L. Meitner sich in einfacher Weise auch anders deuten läßt. Es ist nämlich auf Grund der Wiederholung und Analyse des genannten Versuchs gezeigt worden, daß die vermeintliche Trennung des ThC_1 und ThC' nur scheinbar war und auf Störungen sekundärer Natur zurückzuführen ist.

Damit war die aus theoretischen Gründen willkommene Analogie beider Umwandlungsreihen aufrecht erhalten. Ihre theoretische Bedeutung tritt besonders klar zutage, wenn man mit Hilfe der Soddy-Russell-Fajansschen Verschiebungsregeln die einzelnen Glieder beider Reihen dem periodischen System zuzuordnen sucht. Man bekommt nämlich:

$$\begin{array}{ccccc} ThB & \rightarrow & ThC & \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} & \begin{matrix} ThD \\ III \end{matrix} \\ IV & & V & & \\ & & & \searrow & \begin{matrix} ThC_2 \\ VI \end{matrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} RaB & \rightarrow & RaC & \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} & \begin{matrix} RaC_2 \\ III \end{matrix} \\ IV & & V & & \\ & & & \searrow & \begin{matrix} RaC' \rightarrow RaD \\ VI \quad \alpha \quad IV \end{matrix} \end{array}$$

Die Richtigkeit dieser Folgerungen wird durch die Erfahrung in vier Punkten bestätigt.

Es ist wirklich:

ThC und *RaC* vom *Bi* untrennbar;

ThD (und vermutlich auch RaC_2) vom *Tl* untrennbar;

ThB und *RaD* weder chemisch noch elektrochemisch vom *Pb* zu trennen.

Mit anderen Worten: Die oben dargelegten Anschauungen über das Zerfallsschema der *Th*- und *Ra*-Reihen hinter der Emanation stimmen mit den Forderungen der Isotopentheorie gut überein.

In einer Arbeit „Über die Verflüchtigung des aktiven Niederschlags des Thoriums" haben Barratt und Wood[1]) diesen Tatbestand neuerdings in Frage gestellt. Sie bestimmten (in Prozenten) die vom Platin in Luft bei verschie-

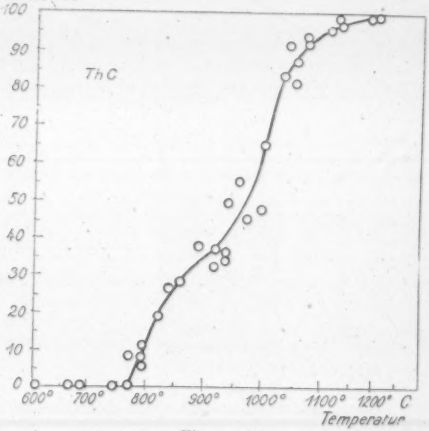


Fig. 1.

1) K. Fajans, diese Zeitschr. **13**, 699, 1912.
2) L. Meitner, diese Zeitschr. **13**, 623, 1912.
3) E. Marsden u. R. H. Wilson, Phil. Mag. **26**, 354, 1913.
4) P. Beer u. K. Fajans, diese Zeitschr. **14**, 947, 1913.

1) T. Barratt and A. B. Wood, Proc. Phys. Soc. London, April 21, 1914.

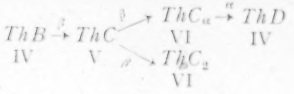
denen Temperaturen verflüchtigten Mengen des *ThB* und *ThC*. Die auf das *ThC* sich beziehenden Werte sind in Fig. 1 als Ordinaten aufgetragen. Zieht man mitten durch diese Schar von Punkten eine Kurve durch, so läßt sich eine Tendenz zur Umbiegung bei den Koordinaten (920; 35) erkennen. Die Kurve zerfällt somit in zwei Teile, die der Form nach der Verflüchtigungskurve des *ThB* ähnlich sind. Barratt und Wood schließen daraus, daß sie mit zwei Produkten zu tun haben, deren erstes ein α-Strahler ist und bei 750° C zu verdampfen beginnt, während das zweite einen β-Strahler darstellt, welcher sich erst bei 900° C verflüchtigt. Dafür spricht ihrer Ansicht nach auch der Umstand, daß die Periode der β-Aktivität nach der Erhitzung bis auf etwas über eine Stunde herunterfällt. Barratt und Wood schlagen daher vor, den Zerfall des aktiven Niederschlags des Thoriums in folgender Weise zu schematisieren:

Es soll demnach ThC_β ein β-Strahler sein, der zum Teil (35 Proz.) in ein α-strahlendes Produkt ThC_α, zum Teil in ein anderes ebenso α-Teilchen aussendendes Produkt ThC_2 sich umwandelt.

ThC_α verflüchtigt sich schon bei 750° C, während ThC_β erst bei 900° C flüchtig wird.

In meiner Abhandlung „Über die Verdampfung von *ThB* und *ThC*“[1]) habe ich gezeigt, daß die Verflüchtigungskurve des *ThC* sich noch genauer bestimmen läßt, als es Barratt und Wood getan haben. Die Resultate meiner Messungen sind weiter unten auf Fig. 3 gegeben. Die Kurve weist in der Tat an der genannten Stelle einen deutlichen Knick auf. Das Hauptergebnis der Barratt-Woodschen Arbeit — sofern die α-Aktivität in Betracht kommt — wurde somit vollauf bestätigt. Nichtdestoweniger hielt ich die daraus gefolgerten Schlüsse für unberechtigt. Abgesehen von dem Versuch mit der β-Aktivität — der wohl nachgeprüft werden muß — sprechen mehrere theoretische Gründe gegen die Barratt-Woodsche Hypothese.

Wenden wir zunächst einmal auf das neue Schema die Verschiebungsregeln an, so ergibt sich:



Folglich müßte das *ThD* der IV. Gruppe angehören, d. h. nicht mit *Tl*, sondern mit *Pb* isotop sein — was der Erfahrung direkt widerspricht.

Zweitens müßte wohl erwartet werden, daß auch beim *RaC* eine ähnliche Änderung des Zerfallsschemas wird vorgenommen werden müssen. In Anbetracht des Verhältnisses 0,03 : 99,97 dürfte dann aber der Knick der in ähnlicher Weise gemessenen Verflüchtigungskurve praktisch unauffindbar sein. Demgegenüber habe ich jetzt[1]) nachweisen können, daß die *RaC*-Kurve (Fig. 2) auf derselben Stelle in derselben Weise umgebogen ist, ja daß sogar, abgesehen von einer kleinen Differenz am Anfang, beide Verdampfungskurven (für *ThC* und für *RaC*) innerhalb der Versuchsgenauigkeit zusammenfallen (Fig. 3, Kurve A). Diese Identität im Verlaufe beider Kurven kommt bei elektrolytisch abgeschiedenen *ThC* und *RaC* wieder mit überzeugender Deutlichkeit zum Vorschein.

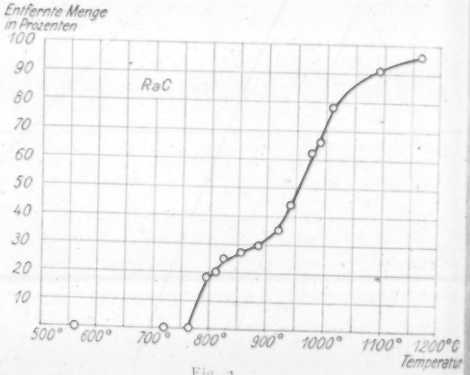


Fig. 2.

Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung angedeutet, daß die eigentümliche Biegung der Verflüchtigungskurve des *ThC* eher auf chemische als auf radioaktive Ursachen zurückzuführen ist. Anzeichen chemischer Reaktionen kurzlebiger radioaktiver Produkte sind schon von einigen Beobachtern festgestellt worden (vgl. H. Schrader[2]), A. S. Russell[3]), L. Meit-

1) St. Loria, Wien. Ber. (IIa), **124**. Mitt. a. d. I. f. Radiumforschung, Nr. 81, 1915.

1) St. Loria, Wien. Ber. (IIa). Mitt. a. d. I. f. Rad., Nr. 83, 1915.

2) H. Schrader, Phil. Mag. **24**, 125, 1912.

3) A. S. Russell, Proc. Roy. Soc. A **86**, 240, 1912; Phil. Mag. **24**, 134, 1912.

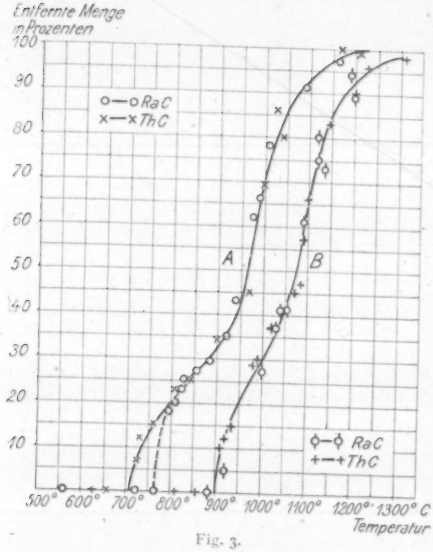


Fig. 3.

ner[1]), K. Fajans[2]), Marsden und Wilson[3]), R. W. Lawson[4]). Bekanntlich bildet das mit *ThC* isotope *Bi* mehrere Oxyde, deren manche in gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht hergestellt werden können, und (z. B. eine der Modifikationen des Bi_2O_3) nur in gewissen Temperaturbereichen (oberhalb 700° C) beständig sind[5]).

Das Verhalten des mit *Bi* und *ThC* isotopen *RaC* in höheren Temperaturen spricht nicht nur gegen die Barratt-Woodsche Interpretation, sondern bekräftigt auch gleichzeitig die von uns aufgestellte Hypothese.

Die Verschiedenheit der Verflüchtigungskurven des direkt durch Zerfall erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen *C*-Produktes wird wahrscheinlich auch physikalisch-chemischen Ursprungs (Legierungsbildung) sein. Bemerkenswert ist, daß sie in gleicher Weise bei *ThC* und *RaC* auftritt. Wie aus Fig. 3 (Kurve B) zu ersehen ist, fallen wieder beide Kurven innerhalb der Versuchsgenauigkeit zusammen. Ob die Hypothese der Legierungsbildung zutreffend ist, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

1) L. Meitner, l. c.
2) K. Fajans, l. c.
3) Marsden-Wilson, l. c.
4) R. W. Lawson, Wien. Ber. (IIa), **124**. Mitt. a. d. I. f. Radiumforsch., Nr. 80. 1915.
5) Abeggs Handbuch der anorg. Chemie III 3, 658. 1907.

Wien, Institut für Radiumforschung. 20. November 1915.

(Eingegangen 1. Dezember 1915.)

Das Reflexionsvermögen eines isotropen Körpers in Abhängigkeit von den Wellenkonstanten.

Von Karl Uller.

Ein elektromagnetischer einfarbiger Strahl erfährt auf seinem Wege durch einen Körper unter dessen Mitwirkung eine Absorption und Zerstreuung, also eine Schwächung, für welche die zweite elektrische Wellenkonstante a_e'' maßgebend ist; aus diesem Grunde heiße sie die Schwächungs- oder Extinktionskonstante des Körpers.

Die Undurchlässigkeit eines Körpers gegenüber einem solchen Strahl wird, soviel ich sehe, ausschließlich auf jene Extinktionsfähigkeit zurückgeführt, sei es, daß sie beim Fortschreiten der Welle im Innern des Körpers einen Abfall der Wellenamplituden bewirkt, sei es, daß sie die Eindringungsmöglichkeit des einfallenden Strahles herabsetzt, was sich in einem starken Reflexionsvermögen der Oberfläche des Körpers geltend macht.

Die Undurchlässigkeit kann aber noch einen ganz anderen Grund haben, nämlich hohes Abwehrvermögen infolge eines negativen Wertes seiner ersten elektrischen Wellenkonstante a_e' neben einer geringen Extinktionsfähigkeit. Bei konservativen Körpern erreicht dann die Abwehr eine völlige Absperrung. In Natrium und Kalium sehen wir ein hohes Abwehrvermögen genannter Art verwirklicht. Bei diesen ist a_e'', also auch die Extinktionsfähigkeit verhältnismäßig sehr klein, andererseits ergeben sich ihre ersten elektrischen Wellenkonstanten a_e' negativ. Daraus berechnet sich ihr Reflexionsvermögen zu über 99 Proz., was der Erfahrung nahe kommt. Die übliche Formel für das Reflexionsvermögen

$$R = \frac{n^2(1+\varkappa^2)+1-2n}{n^2(1+\varkappa^2)+1+2n} \qquad (1)$$

oder auch

$$= \frac{(n-1)^2+\varkappa^2 n^2}{(n+1)^2+\varkappa^2 n^2}$$

als Funktion des Brechungs- und Absorptionsindex n bzw. $\varkappa$ läßt den Einfluß des Vorzeichens der ersten Wellenkonstante und insbesondere diese Art von Abwehrvermögen nur auf Umwegen erkennen. Es sei mir daher gestattet, das Reflexionsvermögen als Funktion der beiden Wellenkonstanten direkt zu entwickeln und zu besprechen, was meines Wissens bisher auch noch nicht geschehen ist.

Es gibt übrigens noch eine andere Größe, die sowohl das Schwächungs- als auch das Abwehrvermögen eines Körpers stark beeinflussen kann: der Spreizwinkel eines Wellennormalen-

paares. Hier soll indessen nur das Reflexionsvermögen eines isotropen Körpers bei senkrechtem Einfall eines einfachen Strahles dargestellt werden.

Mit Benutzung der in einer vorangehenden Veröffentlichung[1]) in dieser Zeitschrift niedergelegten Bezeichnungsweise erhält man bei nahezu elliptischer Schwingungsform einer einfarbigen elektromagnetischen Planwelle (w; e) in einem homogen isotropen und nichtdrehenden Körper für die Strahlung den Ausdruck[2])

$$\Re = \frac{V}{4}\, e^{i(v-v^*)t}\cdot e^{i(w-w^*,\,r)} \left\{(e\,e^*)\left\{\frac{w}{a_m}+\frac{w^*}{a_m^*}\right\}-\left[\frac{w}{a_m}-\frac{w^*}{a_m^*},\,[e\,e^*]\right]\right\}. \tag{2}$$

Will man das magnetische Feld (w; m) bevorzugen, so hat man nur den elektrischen Wellenvektor e mit dem magnetischen m zu vertauschen und $a_m = \mu v/V$ durch $a_e = \varepsilon v/V$ zu ersetzen.

Es falle eine seitlich begrenzte Planwelle, ein Elementarstrahl, mit gestrecktem Wellennormalenpaar w_f nahezu normal zur Treffebene eines Körpers ein. In bezug auf das Flächenlot f haben wir also in diesem einfachen Strahl

$$[w_f f] = 0 \tag{3}$$

und infolgedessen aus den Divergenzbedingungen

$$(e_f f) = 0 = (m_f f). \tag{4}$$

Ferner fließt aus dem Koexistenzgesetz der Wellennormalenpaare[3])

$$(w_f f)^2 = a_1 : (w_d f)^2 = a_2. \tag{5}$$

Für die gebrochene elektrische Welle haben wir sonach[4])

$$\left.\begin{aligned} w_d &= (w_d f)\, f \\ e_d &= A_{rd}\, e_f;\quad A_{rd} = \frac{2\,a_{m2}(w_f f)}{a_{m2}(w_f f) + a_{m1}(w_d f)} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und hieraus für die gebrochene Strahlung

$$\Re_d = \frac{V}{4}\, e^{-2v^* t}\cdot e^{+2(w_d'' f)(f r)} \times A_{rd} A_{rd}^*(e_f e_f^*)\left\{\frac{(w_d f)}{a_{m2}} + \frac{(w_d^* f)}{a_{m2}^*}\right\} f. \tag{7}$$

Für die zurückgeworfene Welle kommt

$$\left.\begin{aligned} w_r &= -(w_f f)\, f \\ e_r &= A_{rr}\, e_f;\quad A_{rr} = \frac{a_{m2}(w_f f) - a_{m1}(w_d f)}{a_{m2}(w_f f) + a_{m1}(w_d f)} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und somit für die reflektierte Strahlung

$$\Re_r = -\frac{V}{4}\, e^{-2v^* t}\cdot e^{-2(w_f'' f)(f r)} \times A_{rr} A_{rr}^*(e_f e_f^*)\left\{\frac{(w_f f)}{a_{m1}} + \frac{(w_f^* f)}{a_{m1}^*}\right\} f. \tag{9}$$

Der Helmholtzsche Reziprozitätssatz ist hier natürlich erfüllt[1]). Da ferner hier die Strahlungsformeln unabhängig sind vom Polarisationszustand der Welle, so gelten sie auch für ein natürliches einfarbiges Strahlbündel, dessen Gesamtintensität, gewonnen durch Summierung der Elementarstrahlen, sie angeben.

Legen wir die Richtung des Flächenlots f in die des einfallenden Strahles, so ist nach (4) unter Berücksichtigung, daß a'' negativ ist,

$$\left.\begin{aligned} (w_f' f) &= +\sqrt{1/2\,(a_1 + a_1')}; \\ (w_f'' f) &= -\sqrt{1/2\,(a_1 - a_1')}; \\ (w_d' f) &= +\sqrt{1/2\,(a_2 + a_2')}; \\ (w_d'' f) &= -\sqrt{1/2\,(a_2 - a_2')}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Für das Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten v und der Wellenlängen λ bekommen wir damit[2])

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{w_d'}{w_f'} = \sqrt{\frac{a_2 + a_2'}{a_1 + a_1'}}, \tag{11}$$

ein Verhältnis, das bei schrägem Einfall seine Bedeutung verliert, es sei denn, daß gewisse vier Bedingungen[3]) erfüllt sind. Es hat daher im allgemeinen keinen Sinn, dies Verhältnis den „Brechungsexponenten n_{12} des Körpersystems" zu nennen. Für den Fall, daß einer der beiden Körper konservativ ist und negative erste Wellenkonstante aufweist, ist in ihm für eine einfache Welle Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Wellenlänge unendlich groß, d. h. die elektromagnetische Welle ist entartet und eine Strahlung kommt nicht zustande.

Ein Gegenstück zum konservativen Körper ist der von sehr hoher Extinktionsfähigkeit: der dissipative Körper. Während im ersteren die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Wellenlänge durch die Mitschwingungskonstante bestimmt ist, bestimmt sie im letzteren die hohe Extinktionsfähigkeit.

Es sei nun das Medium, in dem die einfache Welle einfällt, konservativ und mit positiver erster Wellenkonstante a' behaftet. Ein solches ist z. B. das Vakuum oder die Luft. Wir bezeichnen seine Wellenkonstante mit $a_0 = \nu^2 \varepsilon_0 \mu_0 / V^2$, also für ungedämpfte Wellen gleich $\nu^2/9 \cdot 10^{20} = 4\pi^2/\lambda_0^2$. Die Konstanten des zweiten Mediums, des reflektierenden Körpers, lassen wir ohne Zeiger. Dann ist das

1) K. Uller, Die elektrische Energiedichte usw. (Diese Zeitschr. 16, 409, 1915).
2) K. Uller, Eine Wellenstudie (Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 511).
3) Ebenda § 2.
4) K. Uller, Brechung und Zurückwerfung elm. Wellen (Verhdlg. d. Deutsch. Phys. Ges. 1914, S. 875).

1) K. Uller, Eine Wellenstudie, § 8.
2) K. Uller, Eine Wellenstudie, § 4.
3) K. Uller, Eine Wellenstudie, § 5.

Reflexionsvermögen unseres Körpers gegen das erstgenannte Medium bei senkrechtem Einfall eines natürlichen einfarbigen Strahles gemäß (9) offenbar

$$\Re_r / \Re_i = A_{cr} A_{cr}^* = (1-g)/(1+g),$$

mit

$$g = \frac{2\sqrt{a_0}(\mathfrak{w}_d' \mathfrak{k})}{a_0 + \sqrt{a}\, a^*} = \frac{2\sqrt{1/2}\sqrt{(a'/a_0)^2 + (a''/a_0)^2} + a'/a_0}{1 + \sqrt{(a'/a_0)^2 + (a''/a_0)^2}}, \quad (12)$$

wenn wir $a_m = a_{m0}$ setzen.

Daraus lassen sich unmittelbar folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Ein reflektierender Körper mit negativer erster Wellenkonstante hat stets ein größeres Reflexionsvermögen als ein solcher, für den bei denselben Beträgen der Wellenkonstanten die erste positiv ist. Beispielsweise hat Gold für $\lambda = 589$ fast dieselben Beträge der Wellenkonstanten wie Selen bei $\lambda = 668$, die Reflexionsvermögen sind indessen 84,5 Proz. bzw. 23,3 Proz., indem bei Gold die Mitschwingungskonstante negativ ist im Gegensatz zu Selen.

Wir können — wie bewiesen werden kann — den Satz (1) auch so aussprechen:

1a. Ein reflektierender Körper, in welchem die elektrische Feldstärke der elektrischen Erregung in der Phase um mehr als $\pi/2$ vorauseilt, hat ein größeres Reflexionsvermögen als ein solcher, in welchem die Phasenvoreilung kleiner als $\pi/2$ ist.

2. Ein konservativer Körper mit negativer erster Wellenkonstante läßt die einfallende Welle nicht eintreten, hat daher das größtmögliche Reflexionsvermögen. Kalium und Natrium kommen im sichtbaren Spektrum diesem Körper nahe.

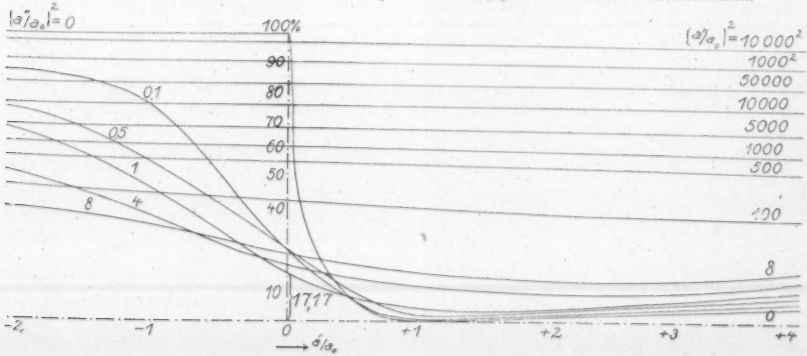
3. Ist $|a|$ sehr groß gegen a' und a_0, dann ist $g \sim \sqrt{2}/\sqrt{|a|/a_0}$ klein und $A_{cr} A_{cr}^* \backsimeq 1 - 2g$ nicht weit von eins. Hierbei sind zwei Unterfälle zu unterscheiden:

α) Überwiegt die Schwächungskonstante a'' stark gegenüber der Mitschwingungskonstante a' und der Konstante des ersten Mediums, so kommen wir auf die Hagen- und Rubenssche Regel, die sich als gültig im Ultraroten erwiesen hat;

β) überwiegt a' stark gegen a'' und a_0, so entsteht ebenfalls hohes Reflexionsvermögen. Bei Silber z. B. haben wir für $\lambda = 750$ die Werte $a'/a_0 = -20{,}2$ und $a''/a_0 = -1{,}5$, woraus $A_{cr} A_{cr}^*$ sich zu 0,972 berechnet.

Um noch weitere Aussagen machen zu können, ist die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von den beiden Wellenkonstanten in untenstehenden Schaukurven niedergelegt. Als Kurvenparameter ist die Schwächungskonstante gewählt. Das Bild beschränkt sich auf den wichtigsten Teil der Funktionsebene, auf das Gebiet relativ kleiner Beträge der Mitschwingungskonstante. Vom Höchstwert 100 Proz. bei der Abszisse $-\infty$ fallen alle Kurven ganz allmählich, senken sich bei positiven Werten der Mitschwingungskonstante zu einem Minimum herab und steigen allmählich wieder zu dem Höchstwerte an, den sie für die Abszisse $+\infty$ erreichen. Die Minima können nur jenseits von $a' = a_0$ liegen; mit wachsenden Parameterwerten rücken sie ständig zu höheren Werten der Mitschwingungskonstante fort, dabei sich erhebend, aber auch verflachend. Damit hängt zusammen, daß für jedes positive a', das größer ist als a_0, die Ordinaten mit wachsendem Parameter ständig steigen. Anders hin-

Das Reflexionsvermögen $A_{cr} A_{cr}^*$ eines Körpers in Abhängigkeit von seinen Wellenkonstanten.



gegen im Gebiete $(a' < a_0)$. Hier sinken zunächst die Ordinatenwerte, um dann wieder zu steigen. So wird z. B. für $a' = 0$ der kleinste Ordinatenwert, nämlich

$$A_r A_r'' = (1 - \sqrt{1/2})/(1 + \sqrt{1/2}) = 0{,}1717,$$

von der Kurve $(a''/a_0)^2 = 1$ geliefert; für $a' = -a_0$ gehört die Umkehrkurve dem Parameter $(a''/a_0)^2 = 8$ zu. Mit anderen Worten: im Gegensatz zu dem Gebiete $(a' > a_0)$ wird im Gebiete $(a' < a_0)$ bei demselben Werte der Mitschwingungskonstante jedes Reflexionsvermögen von zwei Werten der Schwächungskonstante erzielt.

4. Daraus folgt für das Gebiet negativer Mitschwingungskonstanten a': Geringe Extinktionsfähigkeit des Körpers hat hinsichtlich eines hohen Reflexionsvermögens denselben Effekt wie hohe. In beiden Fällen beruht das hohe Reflexionsvermögen, also die geringe Durchlässigkeit, auf dem Abwehrvermögen, das aber ganz verschieden begründet ist. Im ersten Falle liegt ein fast konservativer Körper vor, in dem die elektrische Feldstärke gegen die elektrische Erregung in der Phase um fast π vorauseilt. Dabei hat die noch eingelassene schwache Welle verhältnismäßig geringen Amplitudenabfall, dringt daher verhältnismäßig tief ein. Im zweiten Falle liegt ein dissipativer Körper vor, in dem die Feldstärke gegen die Erregung um etwas weniger als $\pi/2$ in der Phase vorauseilt. Dabei hat die noch eingelassene schwache Welle einen sehr starken Amplitudenabfall, zeigt daher den bekannten Hauteffekt.

Aus dem Kurvenbilde ergibt sich weiter noch

5. Zeigt ein Körper ein Reflexionsvermögen von weniger als 17,17 Proz., so ist seine Mitschwingungskonstante sicher positiv. Dasgiltz. B. für Schwefel, das nach den Untersuchungen von Frl. Schubert[1]) im Spektralgebiete (1 bis 18 μ) ein Reflexionsvermögen zeigt, das von 10 Proz. bis 11,2 Proz. ansteigt. Andererseits hat metallisches Jod im Violetten ein Reflexionsvermögen von etwa 25 Proz. Daraus ist aber das Vorzeichen seiner Mitschwingungskonstante nicht bestimmbar. Es ist entgegen der Vermutung positiv, wie die Polarisationsmessungen ergeben.

Von hohen Werten des Parameters aufwärts sind die Kurven fast Geraden mit sehr schwacher Neigung, d. h. die Mitwirkung der ersten Wellenkonstante ist ganz in den Hintergrund gedrängt (Fall 3a). —

Gegen die übliche Reflexionsformel (1) ist, da es sich um senkrechten Einfall eines einfachen Strahles handelt, vom mathematischen Standpunkte nichts einzuwenden, wohl aber vom physikalischen. Sie ist nämlich auf dem Brechungs- und Absorptionsindex aufgebaut, herkömmliche Begriffe, die indessen zur Kennzeichnung des allgemeinen Verhaltens eines wellenschwächenden Körpers gegenüber jeder Planwelle keineswegs zweckdienlich sind. Zudem führen sie die wahren Charakteristiken des Körpers eingekapselt mit sich, nämlich die Wellenkonstanten, welche das Verhalten seiner Erregung gegen das erregende Feld in jeder wie immer beschaffenen Planwelle rein und vollständig zum Ausdruck bringen. Man könnte natürlich n und $\varkappa$ als Hilfsgrößen ansehen und aus ihnen die Wellenkonstanten berechnen. Das aber bedeutet, bei Benutzung von n und $\varkappa$ aus Polarisationsmessungen nicht nur einen Umweg, unter Umständen auch wegen Einführung von Vernachlässigungen in den verwickelten Formeln, eine nicht immer unbeträchtliche Ungenauigkeit, wohingegen die Wellenkonstanten (wie an einem anderen Orte gezeigt werden soll), aus einfachen Formeln genau und leicht berechnet werden können. Nicht allein das. Auch alle sonstigen Formeln der engeren und weiteren Optik sind in n und $\varkappa$ dargestellt. Sie erschweren dadurch nicht nur die theoretische Ausbeute, sondern lenken auch die Forschung mitunter ab. So besaß man seit mehreren Jahrzehnten aus Polarisationsmessungen die Kenntnis negativer erster Erregungskoeffizienten ε' bei Metallen, und doch war meines Wissens der einzige Anreiz, der bisher von dieser wichtigen Feststellung ausging, die Schaffung der Dispersionstheorie der Metalle, welche vom Widerspruch der Maxwellschen sich als frei erwies. Der historisch überkommene und übernommene Begriff des Brechungsexponenten, der für ein System konservativer Körper praktisch am Platz ist, obgleich er als solcher schon da im Gebiete der Strahlumbiegung versagt, stellt eben die Gedanken auf n und $\varkappa$ ein und ist bestrebt die Formeln als Erweiterungen der in konservativen Körpern gültigen erscheinen zu lassen. Die Größen ε' und ε'', in denen sich die Mitwirkung der Materie am Wellenbau rein ausspricht, werden dadurch ganz in den Hintergrund des physikalischen Bewußtseins gedrängt. So ist es gekommen, daß ich, auf anderen Gedankenwegen als den üblichen zur Kenntnis negativer ε' gelangend, diese als neu empfand, obgleich sie es nicht ist. Die bekannte Feststellung negativer Werte von $n^2(1-\varkappa^2)$ hatte eben seiner Zeit keinen besonderen Eindruck auf mich hinterlassen, ebensowenig wie auf die

[1]) Martha Schubert, Reflexionsmessungen im Ultraroten (Diss. Breslau 1915).

Fachwelt, was man daraus schließen kann, daß bisher keine weiteren Folgerungen daraus gezogen worden sind.

(Eingegangen 7. Dezember 1915.)

Die Gültigkeitsbedingungen des Brewsterschen Gesetzes.

Von Karl Uller.

Fällt eine einfarbige elektromagnetische Planwelle, die im Körper (1) verläuft, auf einen Körper (2), so schwingt in der zurückgeworfenen Welle das elektrische Feld parallel der Treffebene, wenn

$$A_{mr} = \frac{a_{e2}\,(\mathfrak{w}_i\mathfrak{f}) - a_{e1}\,(\mathfrak{w}_d\mathfrak{f})}{a_{e2}\,(\mathfrak{w}_i\mathfrak{f}) + a_{e1}\,(\mathfrak{w}_d\mathfrak{f})} = 0 \qquad (1)$$

ist; wegen der Bezeichnungsweise muß ich mich auf frühere Veröffentlichungen[1]) beziehen. Voraussetzung ist, daß beide Körper homogen, isotrop und nicht drehend sind. Die Bedingung (1) ist unabhängig vom Polarisationszustand der einfallenden Welle, gilt also auch für ein natürliches einfarbiges Strahlbündel.

Ist der einfallende Strahl ein einfacher, also in ihm

$$[\mathfrak{w}_i\mathfrak{w}_i^*] = 0, \qquad (2)$$

so ist auch

$$[\mathfrak{w}_r\mathfrak{w}_r^*] = 0,$$

somit auch der reflektierte ein einfacher Strahl, in welchem die Rotationsachsen des elektrischen sowie des magnetischen Feldes mit dem Wellennormalenpaar zusammenfallen. Infolgedessen kann dann das Verschwinden von A_{mr} nur bedeuten: das reflektierte elektrische Feld $\mathfrak{E}_r$ schwingt senkrecht zur Einfallsebene geradlinig. Dies Ergebnis bleibt auch für ein einfallendes Strahlbündel bestehen. (Eine entsprechende Aussage kann man für das reflektierte magnetische Feld $\mathfrak{M}_r$ machen, wenn $A_{er} = (a_{m2}(\mathfrak{w}_i\mathfrak{f}) - a_{m1}(\mathfrak{w}_d\mathfrak{f}))/(a_{m2}(\mathfrak{w}_i\mathfrak{f}) + a_{m1}(\mathfrak{w}_d\mathfrak{f}))$ verschwindet.) Um den die Bedingungen (1) und (2) erfüllenden Einfallswinkel i_B aufzufinden, bedenken wir, daß wegen (2)

$$(\mathfrak{w}_i\mathfrak{f})^2 = a_1 \cos^2 i, \qquad (3)$$

also nach dem Koexistenzgesetz der Wellennormalenpaare

$$(\mathfrak{w}_d\mathfrak{f})^2 = a_2 - a_1 + a_1 \cos^2 i \qquad (4)$$

ist. Die Bedingung (1) verlangt damit

$$\cos^2 i_B = \frac{a_{e1}^2}{a_{e2}^2 - a_{e1}^2} \cdot \frac{a_2 - a_1}{a_1}, \qquad (5)$$

ein Ausdruck, der reell und positiv sein muß. Man sieht, daß nur bei gewissen Verhältnissen der Wellenkonstanten beider Körper die angeführte Strichpolarisation zu erzielen ist.

Sind die magnetischen Wellenkonstanten a_{m1} und a_{m2} gleich, was meist merklich zutrifft, dann geht (5) über in

$$\cos^2 i_B = a_1/(a_1 + a_2)$$

oder

$$\tan^2 i_B = a_2/a_1 = a_{e2}/a_{e1}. \qquad (6)$$

Die Reellität und Positivität verlangt

$$a_{e2}\,a_{e1}^* - a_{e2}^*\,a_{e1} = 0,$$

also

$$a_{e2}'/a_{e1}' = a_{e2}''/a_{e1}'' = |a_{e2}|/|a_{e1}| \qquad (7)$$

oder auch

$$a_2'/a_1' = a_2''/a_1'' = |a_2|/|a_1|. \qquad (7a)$$

Da somit $\sin^2 i_B$ stets kleiner als $|a_2|/|a_1|$ ist, so ist die Bedingung (28) im § 2 meiner wiederholt angezogenen Wellenstudie stets erfüllt. Der Polarisationswinkel i_B liegt also stets im Snelliusschen Brechungsgebiete, wo alle drei Strahlen, — der einfallende, der gebrochene und der zurückgeworfene — einfache Strahlen sind, und niemals im Gebiet der Strahlumbiegung. Wir können daher die Beziehung (6) auch schreiben[1])

$$\tan i_B = \sqrt{|a_2|/|a_1|} = n_{12}, \qquad (8)$$

dem absoluten Brechungsindex für das System der beiden Körper. In dieser Form haben wir das Brewstersche Gesetz in seinem wahren, bisher unbekannten, Gültigkeitsbezirke voraus. Wir sehen eben jetzt, daß es an die Bedingung (2) sowie an die zwei Bedingungen (7) oder auch (7a) gebunden ist, wonach die Verhältnisse der entsprechenden Wellenkonstanten sowohl gleich als auch positiv sein müssen. Bei der Beziehung (8) stehen der gebrochene und der zurückgeworfene einfache Strahl zueinander senkrecht.

Die Bedingungen (7) sind erfüllt, wenn beide Körper konservativ sind und außerdem ihre Wellenkonstanten gleiches Vorzeichen haben.

Zeigt ein Körper gegen Vakuum oder — was praktisch gleichwertig ist — gegen Luft, für welche Körper a_1' positiv ist und a_1'' verschwindet, Strichpolarisation beim Polarisationswinkel i_B, so ist nach (7) seine zweite elektrische Wellenkonstante a_e'' verschwindend klein und seine erste elektrische Wellenkonstante a_e' positiv. Zeigt er sie nicht, so hat der Körper entweder eine merkliche Wellenkonstante a_e''

1) K. Uller, Zurückwerfung und Brechung elm. Wellen (Verhandlungen der D. Phys. Ges. **16**, 875, 1914). —. Die Spannungen im elm. Felde; sowie —. Die elektrische Energiedichte usw. (Diese Zeitschr. **16**, 376 bzw. 409, 1915).

1) K. Uller, Wellenstudie, § 5 (Elster-Geitel-Festschrift 1915).

oder er ist konservativ mit negativer erster Wellenkonstante a_1'; im letzteren Falle stellt sich auch dann nicht ein Polarisationswinkel ein, wenn man den Körper an ein konservatives Medium mit negativer erster Wellenkonstante anstoßen läßt, denn dann läßt sich überhaupt kein einfallender Strahl zustande bringen.

Glas und Natrium haben im mittleren sichtbaren Spektrum beide recht kleine Schwächungskonstanten a_1'', dennoch zeigt Natrium, im Gegensatz zu Glas, keinen Polarisationswinkel. Der Grund liegt eben darin, daß es, wie ebenso Kalium, im Gegensatz zu Glas, eine negative Mitschwingungskonstante a_1' in diesem Spektralgebiet hat.

Folgende Metalle haben im Ultravioletten nur eine kleine Schwächungskonstante a_1'': Zink, Silber, Gold, Quecksilber, Nickel, Kupfer, Woodlegierung. Dennoch ist gegen Luft auch nicht eine angenäherte Strichpolarisation zu erwarten, und zwar aus dem einfachen Grunde nicht, weil ihre erste Wellenkonstante, die Mitschwingungskonstante a_1', in diesem Gebiete negativ ist.

Anders liegt die Sache beim Selen. Aus Polarisationsmessungen ergibt sich im Ultraroten eine umso kleinere Schwächungskonstante a_1'', je mehr man zu größeren Wellenlängen vorrückt. Ferner hat in diesem Gebiet Selen eine positive Mitschwingungskonstante a_1'. Infolgedessen muß gegen Luft ein Polarisationswinkel bestehen. In der Tat hat Herr A. H. Pfund[1]) an Selen die reflektierte Wärmestrahlung in sehr weitgehendem Maße strichpolarisiert befunden.

1) A. H. Pfund, Phys. Rev. **22**, 362, 1906.

Gießen, November 1915.

(Eingegangen 7. Dezember 1915.)

Über E. C. Balys experimentelle Grundlagen der Kraftfelder-Theorie.

Von A. Hantzsch.

Vor einiger Zeit hat Herr E. C. Baly in dieser Zeitschrift **14**, 893, 1913 seine Theorie, nach der sich die Anziehung bzw. Verbindung der Atome im Molekül ähnlich den elektromagnetischen Kraftfeldern äußern soll, durch zahlreiche Versuche stützen zu können geglaubt, nach denen gewisse optische Veränderungen der Lichtabsorption (und Farbe) angeblich nur mit Hilfe dieser Auffassung erklärt werden können.

Herr Baly hat auch in Zusammenhang mit diesen seinen früheren Versuchen, namentlich aber in späteren, an anderen Stellen veröffentlichten Mitteilungen die Unhaltbarkeit meiner rein chemischen Erklärung derartiger Phänomene behaupten zu können geglaubt. Nach meiner Auffassung beruht jede wesentliche (mit Hilfe der Absorptionsmethode wahrnehmbare) Veränderung der Lichtabsorption in Lösung auf einer chemischen Veränderung der Konstitution; und zwar entweder auf dem primären Vorgang der Anlagerung des Lösungsmittels an den gelösten Stoff oder auf dem sekundären Vorgang seiner Umlagerung durch das Lösungsmittel — nicht aber auf der Veränderung oder Öffnung von Kraftfeldern. In den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1]) habe ich bereits kürzlich alle Versuche Balys, seine Theorie gegenüber der meinigen, die von ihm einseitig als Umlagerungstheorie bezeichnet wird, experimentell zu stützen, ausführlich widerlegt. Da jedoch zahlreiche Leser dieser Zeitschrift von der eben erwähnten Arbeit vermutlich nicht Kenntnis genommen haben dürften, halte ich es für angebracht, ihre wesentlichsten Ergebnisse hier nochmals kurz zusammenzufassen.

Diese Versuche von Herrn Baly lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die der ersten Gruppe sind richtig, aber ihre Deutung ist unrichtig; die der zweiten Gruppe sind an sich unrichtig, und zwar meist infolge der Verwendung unreiner Ausgangsmaterialien.

Zu der ersten Gruppe gehören

1. Die Angaben über die optische Veränderlichkeit der Absorption des Azetessigesters in alkalischer Lösung. Dieselbe sollte nach Baly auf sogenannter Isorrhopesis, d. i. auf Veränderung des Schwingungszustandes seines Natriumsalzes beruhen, beruht aber tatsächlich chemisch auf Hydrolyse, d. i. auf unvollständiger Salzbildung.

2. Die Angaben über die Farbveränderungen gewisser Nitrokörper durch Alkalien, wobei nach Baly die Kraftfelder geöffnet werden sollen, während tatsächlich durch Anlagerung der Alkalien unter Umlagerung anders konstituierte Salze gebildet werden.

3. Die Angaben über das optische Verhalten gewisser Benzolderivate in konzentrierter Schwefelsäure. Dasselbe soll nach Baly dadurch bedingt sein, daß die betreffenden Stoffe vor ihrem Übergang in Sulfonsäuren durch Lockerung der Kraftfelder in einen zweiten Zustand übergehen; tatsächlich werden sie hierbei aber in einen zweiten Stoff, nämlich in Oxoniumsulfate, verwandelt.

1) Ber. d. D. chem. Ges. **48**, 1327, 1915.

4. Die Ansicht, wonach die Farbänderungen gewisser Farbstoffe, nämlich der Aminoazobenzole und ihrer Salze dadurch hervorgebracht werden, daß jedes Absorptionsband eine besondere Auflockerungsstufe der betreffenden Verbindung anzeigen soll. Demgegenüber ist festgestellt worden, daß diese Verschiedenfarbigkeit auf die von mir nachgewiesene Existenz verschiedenfarbiger oranger, dunkelroter und fast schwarzer Salze, also wieder auf eine rein chemische Ursache zurückzuführen ist.

Zur zweiten Gruppe gehörig, also unrichtig sind die folgenden Behauptungen Balys:

5. Die angebliche optische Veränderlichkeit der Pikratlösungen durch konzentriertes Alkali, aus der unter anderem auch die Unhaltbarkeit meiner Umlagerungstheorie abgeleitet worden war. Tatsächlich sind reine Pikratlösungen gegenüber Alkali optisch indifferent, Herrn Balys Schlußfolgerungen also unzutreffend.

6. Die Angaben von der optischen Veränderlichkeit des *p*-Aminobenzaldehyds und verwandter Stoffe gegenüber Salzsäure von verschiedener Konzentration — wonach vor der Salzbildung durch Öffnung der Kraftfelder eine Übergangsphase durchlaufen werde. Tatsächlich wird aber der Aminobenzaldehyd durch Salzsäure chemisch verändert, nämlich in Kondensationsprodukte übergeführt. Unhaltbar sind danach auch die von Baly auf diesen Beobachtungen basierten Erörterungen über das photochemische Äquivalent.

7. Die ähnlichen Angaben über das Verhalten von Azobenzol-Trimethylammoniumjodid gegen Salzsäure, das auch ähnlich gedeutet worden ist, aber dem reinen Salz überhaupt nicht zukommt.

8. Die Angaben über die abnorme Veränderlichkeit wäßriger Azetessigester-Lösungen beim starken Verdünnen; auch diese „interessante Bestätigung der Kraftfelder-Theorie" durch derartige Abweichungen von Beers Gesetz ist durch Anwendung von reinem Wasser nicht bestätigt worden; der Irrtum ist also wohl durch die Unreinheit des Wassers hervorgerufen worden.

Nach alledem besteht also keine einzige experimentelle Stütze für die Auffassung Balys, daß gewisse optische Veränderungen durch Veränderungen (Öffnung) von Kraftfeldern hervorgebracht werden; die fraglichen Tatsachen sind entweder auf Unreinheit der Versuchsobjekte oder auf chemische Veränderungen, d. i. Bildung neuer Stoffe, zurückgeführt worden.

Schließlich sei zur Vermeidung von Mißverständnissen noch erwähnt, daß hiermit nicht die eingangs erwähnte Vorstellung von der gegenseitigen Bindungsweise der Atome, die in ähnlicher Weise auch noch von anderen Autoren vertreten wird, als unrichtig bezeichnet werden soll, sondern nur die ausschließlich von Baly vertretene Ansicht, daß derartige Veränderungen experimentell nachgewiesen sein sollten.

Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

(Eingegangen 16. Dezember 1915.)

Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen. II.

Von Béla Alexander.

(Mit Tafel I.)

Aus der an meine erste Notiz[1]) angeschlossenen Bemerkung des Herrn Knipping[2]) ersehe ich, daß meine Ausführungen offenbar mißverstanden werden können.

Daß auch durch eine gewöhnliche, von einer ausgedehnten Lichtquelle geliefere Lichtstrahlung in der von Herrn Knipping demonstrierten Weise räumliche photographische Darstellung erzielt werden kann, und daß auch bei meinen mit Röntgenstrahlen gewonnenen Aufnahmen eine solche einfache Entstehungsweise der räumlichen Wirkung mit im Spiele ist, wollte und will ich in keiner Weise in Abrede stellen. Worauf ich aber darüber hinaus hinweisen wollte, war die Tatsache, daß im Falle der Röntgenstrahlen starke Unterstrahlung der abgebildeten Objekte mit in Betracht zu ziehen ist, die offenbar durch eine von der Glaswand der Röntgenröhre bewirkte sekundäre Strahlung verursacht wird. Es ist also bei der Beurteilung von Röntgenbildern auf diese sekundäre Strahlenquelle wohl zu achten, wenn man vor Täuschungen behütet sein will; die Bilder bestehen infolge dieser sekundären Quelle häufig geradezu aus mehreren übereinandergelagerten Bildern.

Um das des Genaueren zu beweisen, ist das beigefügte Röntgenbild (siehe Tafel I) besonders geeignet.

Eine zusammengedrehte feinmaschige Metallnetzrolle liegt auf der lichtdicht eingehüllten Platte; Abstand zwischen Antikathode und Platte 35 cm, Funkenstrecke 3—4 cm. Die Iridiumantikathode des Entladungsröhres ist viereckig, 1 cm lang und 6 mm breit (Rosenthalsche Röhre). Genau der Antikathode gegenüber, direkt an der Glaswand, ist eine 2 mm dicke kreisrunde Bleiplatte von 2,8 cm Durchmesser befestigt, so daß die Antikathode ganz verdeckt

1) Diese Zeitschr. **16**, 141, 1915.
2) Diese Zeitschr. **16**, 280, 1915.

wird (das Resultat wird auch bei 3 oder 4 mm dicker Bleiplatte dasselbe sein). Die von der Antikathode kommenden Röntgenstrahlen werden der Bleiplatte entsprechend ausgeschaltet, absorbiert. Die Einstellung war derartig, daß das Bild der 10 cm von der kleinen Iridiumantikathode und 25 cm von der Platte an der Glaswand befindlichen Bleiplatte in die Mitte der halbzusammengerollten Netzrolle fiel.

Auf der einen Seite des Bildes sind die Fäden des unmittelbar auf der Platte liegenden Netzteiles sichtbar, ein kleiner Teil desselben zeigt moiréeartige Zeichnung, welche durch die verschieden getonten aufeinanderfallenden Bilder der Netzfäden bedingt ist. Auf der anderen Seite, wo die Wölbung der Netzhälfte entfernt von der Platte liegt, sind die Fäden nur einem kleinen Zipfel entsprechend scharf gezeichnet (er liegt auf der Platte), die Wölbung selbst ist richtig als solche, aber ohne Zeichnung der Fäden sichtbar, weil diese von den X-Strahlen unterstrahlt werden, die durch die Maschen auf die lichtempfindliche Schichte wirken. — In der Mitte des ganzen Bildes ist das große fast kreisrunde, von weither, also unscharf gezeichnete Bild (Ausfallbild) der Bleiplatte vorhanden, welche die X-Strahlen vollständig absorbiert. In diesem Bilde finden wir das zusammengedrehte Mittelstück der Netzrolle, dem betrachtenden Auge verständlich, in verschiedenen Tonungen gezeichnet, aber ganz ohne Netzbild. D. h. die von der Glaswand des Entladungsrohres — aus der Nachbarschaft der Bleiplatte und von weiterher — stammenden X-Strahlen, die in jeder Richtung gehen, haben die Bleiplatte unterstrahlt, weshalb auch deren Bild nicht völlig weiß ist. Sie zeichnen aber auch das Netz nicht, weil sie, aus jeder Richtung kommend, durch die Lücken desselben auf die lichtempfindliche Schicht wirken.

Dieses eine Bild enthält also eigentlich vier Bilder: 1. das klare Bild des nach unten gewölbten Metallnetzes, 2. das durch die feinen Maschen unterstrahlte fadenlose Bild dieses Netzteiles, dessen Wölbung nach oben geht, 3. in der Mitte das von weither gezeichnete Ausfallbild der Bleiplatte und 4. in das Ausfallbild hineingezeichnet das Unterstrahlungsbild des mittleren Netzteiles (der der Platte näherliegende Teil wird auch entsprechend lichter gezeichnet, als der entfernt liegende Teil). —

Jeder Teil des Röntgenbildes muß für sich allein beobachtet werden und die gegebene Erklärung beweist genügend, daß wir es nicht mit einem gewöhnlichen Absorptionsbilde zu tun haben.

Diese Ausführungen werden hoffentlich überzeugen, daß bei den von mir veröffentlichten Aufnahmen dennoch spezifische Eigentümlichkeiten der von den Röntgenröhren ausgesandten Röntgenstrahlung eine Rolle spielen. — Um übrigens, in Beziehung zu der Bemerkung des Herrn Knipping, jedes Mißverständnis auszuschließen, bemerke ich noch, daß bei meinen Aufnahmen die Platten stets in doppelt genommenem schwarzen Papier lichtdicht verpackt waren.

(Eingegangen 5. Dezember 1915.)

Nachtrag zur Übersicht über die Kriegsbeteiligung der Deutschen Physiker.

Dr. **H. Zahn**, Privatdozent in Kiel, ist als Kriegsfreiwilliger bei der Feldartillerie eingezogen.

Dr. **K. Hiemenz**, Assistent am physikalischen Institute der Technischen Hochschule in Darmstadt ist seit Februar 1915 eingezogen, hat in Rußland gekämpft und ist jetzt als Unteroffizier zum Offizier-Anwärter-Ausbildungskursus in das Warthe-Lager abkommandiert.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Walther Schreller für Chemie.

Ernannt: Dr. Charles Warren Hill und Professor Merritt R. Grose zu Associate Professoren der Chemie an der Universität Syracuse (New York) als Nachfolger der zurücktretenden Dr. Eben H. Archibald und Dr. C. R. Hoover, der Assistant Professor für Chemie an der School of Mining der Queens University in Kingston Dr. Walter D. Bonner zum ord. Professor der Chemie an der Universität von Utah in Salt Lake City, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Karl Jellinek zum Dozenten der analytischen Chemie an derselben Hochschule, der Vorsteher der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Insterburg Dr. Willy Zielstorff zum ord. Professor der Agrikulturchemie an der Universität Königsberg.

Verliehen: Dem ord. Professor der Astronomie an der Universität Göttingen Dr. Johannes Hartmann sowie den ord. Professoren an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Eugen Meyer (Mechanik) und Dr. Karl Hofmann (Anorganische Chemie) der Titel Geheimer Regierungsrat, dem Chemiker Dr. Paul Klemm in Leipzig-Gautzsch der Titel Professor, dem Privatdozenten der Physik und Dozent für Radiologie an der Universität Heidelberg Dr. Karl Ramsauer der Titel Professor.

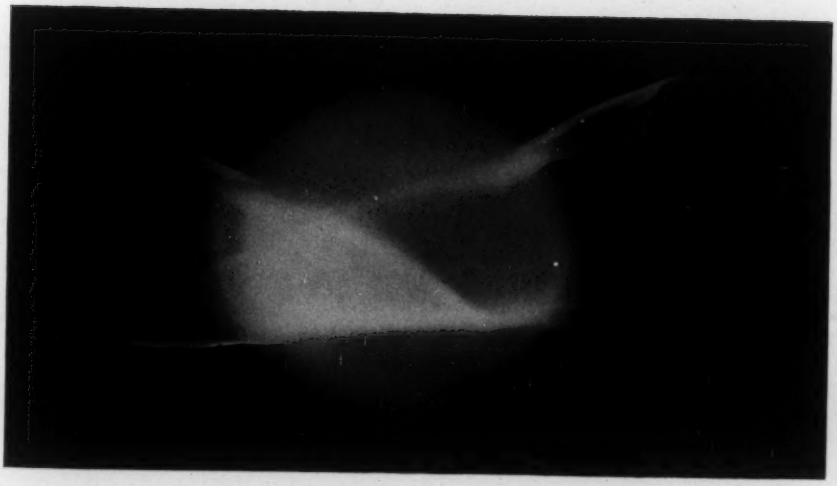
Gestorben: Der frühere Professor für Chemie am Massachusetts Institute of Technology in Boston Charles Hallet Wing (am 13. Sept.), der frühere Professor der Chemie an der Universität Manchester Sir Henry Roscoe.

Gesuche.

Dr. phil.,

seit über 9 Jahren Leiter eines geophysikalischen Universitätsinstitutes, **sucht sich zu verändern.** Kenntnisse in den exakten Naturwissenschaften, sowie gute technische Veranlagung vorhanden. Antritt kann jederzeit erfolgen. Angebote mit näheren Angaben über Arbeitsbedingungen usw. befördert die Geschäftsstelle der Physikalischen Zeitschrift unter **S. H. 461.**

Für die Schriftleitung verantwortlich Professor Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



B. Alexander, Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen. II.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.